



Síntesis, caracterización y análisis de propiedades fotocatalíticas de compuestos basados en $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$

Natividad Gómez Cerezo

**Directores: Dra. Anna Kubacka
Dr. Marcos Fernández García**

Tutor: David Tudela Moreno



**Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Madrid, 2013**

Índice

1. Introducción.....	2
1.1. Fotocatálisis	2
1.2. Fotocatalizadores	3
1.3. Objetivos	4
2. Metodología experimental	5
2.1. Método de síntesis.....	5
2.2. Reactivos utilizados	6
2.3. Proceso experimental	6
3. Técnicas de caracterización.....	8
3.1. Fluorescencia de Rayos X de reflexión total	8
3.2. Difracción de Rayos X.....	9
3.3. Espectroscopia UV-visible de reflectancia difusa	10
3.4. Isotermas adsorción/desorción N ₂	11
3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	12
3.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	13
4. Medidas de actividad	14
4.1. Sistema experimental	14
4.1.1 Metodología de trabajo	14
4.2. Sistema analítico	16
5. Discusión de resultados.....	17
5.1. Análisis elemental	17
5.2. Análisis estructural	18
5.2.1 Difracción de rayos X	18
5.3. Propiedades electrónicas	21
5.3.1 Espectroscopia UV-visible de reflectancia difusa.....	21
5.4. Análisis textural y morfológico.	24
5.4.1 Isotermas de adsorción/desorción de N ₂	24
5.4.2 Microscopía electrónica de transmisión.....	26
5.5. Análisis de la superficie.	28
5.5.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	28
5.6. Estudio de la actividad fotocatalítica	31
6. Conclusiones	35
7. Bibliografía	36

1. Introducción

En la actualidad los problemas medioambientales son un tema de interés tanto social como científico, pues afectan a campos como la sanidad o la economía. La emisión de sustancias contaminantes es, por lo tanto, un problema que debe solventarse. En el presente caso la investigación está enfocada a la eliminación de tolueno como contaminante. El tolueno se engloba dentro de los llamados VOCs (“volatile organic compounds”) y es uno de los contaminantes urbanos más característicos, derivado fundamentalmente del tráfico de vehículos. El uso de catalizadores en la industria que favorezcan la eliminación de determinadas sustancias aparece como una de las vías más eficaces para resolver muchos de los problemas asociados a la contaminación. Concretamente, la fotocatálisis es una técnica de oxidación muy estudiada en los últimos años para la eliminación o transformación de muchos de estos contaminantes orgánicos. En este caso concreto se busca conseguir la oxidación total del tolueno a CO_2 , por lo que este trabajo se centrará en la búsqueda de un fotocatalizador idóneo para conseguir esta mineralización completa¹.

1.1 Fotocatálisis

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que la IUPAC (“International Union of Pure and Applied Chemistry”) define como “la aceleración de una reacción química por actuación de un catalizador sólido, activado mediante excitación electrónica al incidir sobre él radiación luminosa de un determinado contenido energético”. Este proceso es una de las rutas con mayor viabilidad, dentro de las que se investigan actualmente, para la eliminación de contaminantes y dentro del grupo de investigación ya se han sintetizado con éxito algunos fotocatalizadores con interesantes resultados. En este caso trabajaremos dentro de los sistemas tipo óxido-óxido, cuya base es poner en contacto dos óxidos de metales diferentes para potenciar la actividad fotocatalítica de ambos. Para su activación estos catalizadores son sometidos a radiación, muy particularmente radiación de tipo solar, que es una fuente de energía renovable, para poder dar un verdadero uso práctico a estos catalizadores.

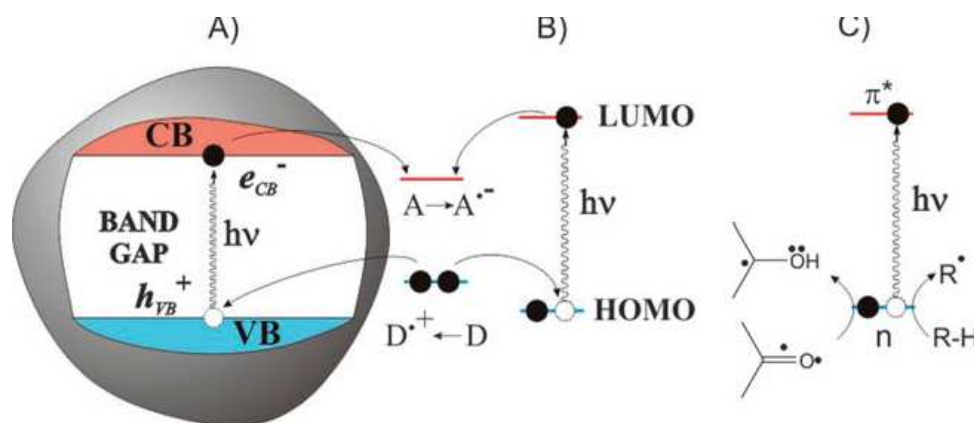


Fig 1: Descripción del comportamiento de los electrones al contacto con la luz en un fotocatalizador para una reacción típica.

1.2 Fotocatalizadores:

Los fotocatalizadores se basan en materiales semiconductores ya que estos poseen una característica estructura electrónica de bandas que les infiere, interesantes propiedades para la absorción de luz, un característico balance de cargas y unos determinados tiempos de excitación¹.

Como es sabido, el TiO_2 en fase anatasa, es el compuesto usado en fotocátalisis por excelencia. Aunque existen otros basados en óxidos simples tales como MgO , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 . Sin embargo las propiedades del TiO_2 le dan unas características concretas como fotocatalizador. Corresponde al material fotocatalítico más estudiado por su alta actividad y estabilidad frente a la degradación de diferentes compuestos volátiles².

La base de la fotocátalisis es, la excitación lumínica de los electrones que pasan de la banda de valencia a la banda de conducción. Debido a la energía de la transición prohibida (“band gap”), en el TiO_2 este proceso es únicamente posible con radiación ultravioleta, que es solo una pequeña parte de la radiación solar. El TiO_2 al ser activado con luz UV es capaz de generar especies radicales altamente activas, como el OH^\bullet , capaces de iniciar la degradación de ciertas moléculas orgánicas, como por ejemplo el tolueno.

Partiendo de esta base se puede pensar que al poner el TiO_2 en contacto con otras fases óxido semiconductor³ se logra mejorar la actividad fotocatalítica por varias razones. En primer lugar, el óxido semiconductor añadido al TiO_2 inicial puede absorber luz visible aumentando así la actividad del nuevo catalizador respecto a la titania, bajo luz solar. En segundo lugar, si el contacto electrónico es adecuado, lo que vendrá definido por la energía de las bandas de conducción y valencia de los componentes, se podrá mejorar la separación de carga tras excitación. Finalmente, en el caso del CeO_2 , éste ha mostrado también actividad “per se” bajo luz visible o solar³. Por todo ello, aquí se analizará el sistema $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, tratando de optimizar su actividad bajo **luz solar**.

1.3. Objetivos:

- Síntesis de sistemas $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ por método de microemulsión, variando la proporción molar entre ambos óxidos para lograr una modificación de la composición superficial del sistema y la optimización su actividad en la eliminación de tolueno.
- Caracterización fisicoquímica de los catalizadores mediante técnicas básicas como difracción de rayos X (DRX), porosimetría y espectrometría UV-visible.
- Medidas de actividad fotocatalítica en reacción de eliminación de tolueno en fase gas realizando el seguimiento de los sustratos y productos de reacción por cromatografía de gases, en condiciones atmosféricas.
- Caracterización avanzada y estudio catalítico detallado de los sistemas fotocatalíticamente activos, por técnicas espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

2. Metodología de trabajo:

En este apartado del trabajo se va a realizar un análisis de la metodología experimental seguida para la síntesis de la serie de catalizadores que ocupan nuestro estudio.

2.1. Método de síntesis:

La síntesis de estos compuestos se lleva a cabo por el método de microemulsión⁴. Este método consiste en la formación de microburbujas acuosas en el seno de un disolvente orgánico que actúan como nano reactores donde sucede la reacción de formación de los óxidos que deseamos sintetizar. El método de microemulsión es idóneo para la síntesis de nanopartículas con morfología controlada (tamaño de partícula primario y secundario, porosidad), por ello se utiliza aquí con la adaptación adecuada para obtener un sistema óxido-óxido. Este sistema se caracteriza por ser termodinámicamente estable y ópticamente isotrópico.

2.2. Reactivos utilizados:

Tabla 1: sustancias empleadas para realizar la síntesis por el método de microemulsiones

Sustancia empleada	Proveedor
n-heptano (99%)	Scharlau
Tritón X-100	Sigma-Aldrich
1-Hexanol (98%)	Sigma-Aldrich
Isopropanol (99%)	Sigma-Aldrich
Isopropoxido de titanio (99%)	Sigma-Aldrich
Nitrato de cerio (III) hexahidratado	Sigma-Aldrich
Hidróxido de tetrametilamonio (25%)	Alfa Aesar
Metanol	Panreac
Agua destilada (milliQ)	-

La microemulsión se basa en la mezcla de una fase orgánica y una fase acuosa para la formación de micelas⁴. Para formar la fase orgánica se introduce un aceite (n-heptano) un surfactante, encargado de formar las micelas (tritón X-100) y un cosurfactante (n-hexanol). A esta fase orgánica se le añade una proporción de agua, que va cambiando según la cantidad de sal añadida, y al poner en contacto la fase acuosa y la orgánica es cuando se van a formar las micelas. Dentro de las micelas quedara atrapada agua que

contiene los precursores de los óxidos deseados y dentro de la propia micela se dará la reacción de formación de las nanopartículas⁴.

2.3. Procedimiento experimental

Se preparan dos fases orgánicas diferentes en dos matraces aforados de dos litros cada uno. Cada fase orgánica lleva tritón X-100 (Aldrich), hexanol (Aldrich) y n-heptano (Scharlau) en las proporciones correctas calculadas previamente (0.25Ce, 0.1Ce, 0.05Ce, 0.025Ce, 0.01Ce; xCe donde x es la porcentaje molar de Ce vs Ti), para cada proporción CeO₂-TiO₂. Una vez preparadas se mantienen en agitación unos 30 minutos. Posteriormente se añade en uno de los matraces anteriores una cantidad de TMAH (“tetramethylammonium hydroxide”) y agua para formar la fase acuosa. La importancia de esta preparación se basa en la adición de TMAH pues este compuesto actuará como base, provocando la precipitación de las fases. En este caso, las relacionadas con el óxido de cerio exclusivamente. Por otro lado, en el otro matraz se añade una disolución que contenga la sal de cerio que será el precursor para la posterior formación del óxido. En este caso utilizaremos Ce(NO₃)₃·6H₂O que se disuelve en diferentes cantidades de agua según la cantidad añadida de sal.

Una vez se han preparado estas dos microemulsiones diferentes, se dejan agitando entre 45 y 60 minutos. Cuando se haya esperado ese tiempo, se añade lentamente la microemulsión que contiene el TMAH sobre la que contiene el precursor de Cerio (en este caso hidróxido de cerio (III)). A la microemulsión resultante se le añadirá, un minuto después de mezclar las microemulsiones anteriores, una cantidad variable de TiO₂. El precursor del TiO₂ es el Ti(i-PrO)₄ que se añade a una cantidad de isopropanol y rápidamente se adiciona en la microemulsión anterior. Dicho precursor sufre un proceso de hidrólisis al contactar con la parte acuosa de la microemulsión⁵. A partir de ahí se deja agitando la mezcla durante unas 24 horas.

Transcurrido este tiempo se centrifuga la solución obtenida para separar el precipitado de la disolución líquida. Después de la centrifugación, es importante lavar varias veces el precipitado resultante con metanol para eliminar los componentes orgánicos y posibles impurezas.

Una vez se obtiene el precipitado, este se debe secar para eliminar los restos de metanol, fase orgánica y TMAH que puedan quedar como impurezas. Para ello se calienta a unos 110°C en estufa. En este punto se ha obtenido una muestra seca cuya composición está formada por los precursores de los óxidos deseados.

Finalmente la muestra sintetizada se debe calcinar en la mufla para que los precursores cristalicen en la fase adecuada. Para la elección de la temperatura de calcinación se realizan experimentos in-situ XRD en rampa de calcinación; fijándose 500°C y 650°C como las dos temperaturas seleccionadas para favorecer la presencia del polimorfo anatasa del óxido de titanio, por su alta actividad catalítica⁶. La cristalización del sólido amorfo obtenido se consigue con una rampa de temperatura de 1°C/min hasta la temperatura deseada y se deja estable durante dos horas a dicha temperatura, una vez este tiempo ha terminado, se deja enfriar y obtenemos el catalizador deseado con sus fases cristalizadas.

3. Métodos de caracterización:

Para hacer una caracterización de los catalizadores es necesario el uso de varias técnicas como son la espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF), difracción de rayos X (RXD), isothermas de adsorción/desorción de N₂, Espectroscopia Ultravioleta-Visible, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). En este apartado vamos a dar unas nociones teóricas de estas técnicas.

3.1. Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF):

La fluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescencia de la radiación generada al excitar una muestra con rayos X. La excitación de la muestra con radiación primaria expulsa los electrones de las capas interiores del átomo. Por ello los electrones más externos del átomo ocupan lugares vacante y esto produce un exceso de energía que se disipa en forma de fotones, radiación fluorescente o secundaria, con una longitud de onda que depende, para la mayoría de los átomos, del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados y de la concentración de cada elemento en la muestra, por lo que la intensidad obtenida está relacionada con la concentración. La radiación emitida da lugar a un espectro de emisión característico para cada elemento y que posee una intensidad de las líneas proporcional a la concentración de cada elemento en la muestra, como ya se ha mencionado.

Además por tratarse de una técnica no destructiva, su uso para el análisis químico de materiales es muy habitual, pues se pueden determinar simultáneamente gran cantidad de elementos, de forma cualitativa, cuantitativa y semicuantitativa⁷.

La técnica de reflexión total de fluorescencia de rayos X, que es la utilizada en este caso, está basada en estos principios, con la variante de que elimina la posible dispersión proporcionando una mayor sensibilidad en la medición, siendo esta una gran ventaja.

El análisis elemental cuantitativo de las muestras se realizó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X por reflexión total usando el espectrómetro TXRF de geometría fija S2 PicoFox (Servicio Interdepartamental de Investigación SIdI, UAM).

3.2. Difracción de Rayos X:

Una vez realizada la síntesis, se realizó un análisis por difracción de rayos X para determinar, por un lado la presencia de las fases presentes en las distintas fases del proceso preparativo, y por otro lado mediante experimentos en cámara de reacción, para determinar la temperatura más adecuada de calcinación para obtener nuestros óxidos en la fases cristalinas más activas.

La técnica de difracción de rayos X nos permite obtener información cualitativa y cuantitativa de la muestra en forma de polvo cristalino. La información de esta técnica aporta sobre las fases cristalinas presentes en la muestra, se interpreta a partir de la siguiente ecuación, llamada Ley de Bragg⁷:

$$2d \cdot \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

Los términos de la ecuación corresponden a: d: distancia interplanar, n: numero entero que representa el orden de difracción, λ : longitud de onda de la fuente de rayos X.

Cada sólido se organiza de una forma diferente en el espacio, ya que la distancia entre los diferentes planos que definen la red cristalina, determinan el valor del ángulo de Bragg. Este ángulo de Bragg, se considera la “huella de identidad” y permite que cada sólido ordenado tenga su propio difractograma de rayos X.

Esta técnica permite conocer gran cantidad de parámetros, como el tamaño de partícula, los parámetros de red de la celda unidad de la estructura cristalina y las tensiones que existen dentro de ellas.

El tamaño de partícula se puede determinar a partir de la ecuación de Debye-Scherrer descrita a continuación.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Los términos de la ecuación corresponden a: β : Anchura a mitad de altura del pico utilizado, λ : Longitud de onda de la fuente de rayos X, k: 0,9, suponiendo forma esférica para los cristales, θ : Angulo de difracción, t: Tamaño de partícula.

Pese a la utilidad de la ecuación (2), esta posee algunas limitaciones, pues considera que el ensanchamiento de las líneas corresponde únicamente al tamaño de cristal, sin embargo, esto no es cierto, porque pueden existir contribuciones al ensanchamiento

producidas por factores instrumentales y/o producidos por la existencia de microtensiones en la red. Por lo tanto los datos experimentales corregidos por factores instrumentales pueden analizarse mediante el método Williamson-Hall, que utiliza la anchura integral simplificada para determinar las contribuciones del tamaño de los cristales y las microtensiones propias del material

$$\beta_{total} = \beta_{tamaño} + \beta_{microtensiones} = \frac{0,9\lambda}{t \cos \theta} + \frac{4 \langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} \sin \theta}{\cos \theta} \quad (3)$$

Donde: β_{total} es la anchura a mitad de altura del pico utilizado, $\beta_{tamaño}$ y $\beta_{microtensiones}$ son las contribuciones al ancho de pico por el tamaño de la partícula y las microtensiones respectivamente, $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = \langle \Delta d^2 / d \rangle^{1/2}$ es el parámetro de las microtensiones, Δd : Variación en el espacio de pico.

Para obtener los datos se realiza una representación de β_{total} frente a $4 \sin \theta$ y de ahí se puede conseguir el tamaño de partícula, a partir de la ordenada en el origen, y las microtensiones $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ a partir de la pendiente de la recta obtenida.

Los parámetros de la celdilla unidad pueden ser determinados, fijado el grupo espacial del sistema, a partir de ajuste por mínimos cuadrados.

El difractómetro utilizado es un difractómetro Siemens D-501, cuya radiación de excitación es Cu-K- α (con filtro de níquel). Para realizar el análisis cualitativo deseado se utilizan unas condiciones de medida 4-90°/0,02°/paso/20s

3.3. Isoterma de adsorción/desorción de N₂, Área BET:

Las medidas de Área BET se realizan para determinar el tamaño de poro del material sintetizado y para determinar la superficie específica. La superficie específica tiene gran importancia pues al tratarse, nuestro material, de un catalizador el conocimiento de su superficie, nos aporta gran información, de cara a su posible actividad catalítica.

La técnica consiste en un proceso de adsorción/desorción de N₂ a la temperatura de ebullición de este, 77K, sobre la superficie de la muestra. A partir de ahí se puede analizar la cantidad de gas que ha sido adsorbido por el material sólido. Este proceso se realiza en función de la presión y manteniendo como constante la temperatura.

$$n = f(P)_{T, gas, sólido} \quad (4)$$

Este estudio es posible porque existe un proceso de fisisorción entre el sólido y el gas producido por la interacción entre las fuerzas atractivas entre las moléculas del gas y los átomos o iones que forman el material sólido. Este proceso de fisisorción se produce por interacciones de Van der Waals, por lo que son unas interacciones con pequeñas energías en torno a los 20 kJ/mol, por lo que es un proceso fácilmente reversible⁸.

A partir de estas medidas se obtiene una curva característica de las isothermas de adsorción midiendo el volumen adsorbido por la muestra frente al cambio de presión en la fase gas. Para construir la isoterma se utiliza una técnica volumétrica de dosificación que mide la introducción de cargas sucesivas del gas sobre el adsorbente y se aplican las leyes de los gases, para obtener los resultados.

Este análisis permite determinar también el área superficial a partir de la metodología desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller. Este método BET se basa en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a las de condensación de los propios gases utilizados para realizar el análisis. La siguiente ecuación relaciona el volumen de gas adsorbido a una presión parcial concreta con el volumen adsorbido en una monocapa. Los datos experimentales de la zona en la que se forma la monocapa inicial, nos permiten obtener los valores C , (C : constante del método BET, relacionada con la entalpía y la entropía de adsorción) y V_m . Para la obtención de estos valores, se representa el primer término de la ecuación BET frente a la presión relativa P/P_0 , que será una línea recta. A partir de conocer V_m , se puede aplicar la siguiente ecuación para conocer el valor del área BET o superficie específica⁹.

$$S_g = \frac{V_m A_m N}{V_{mol}} \quad (5)$$

Los términos de la ecuación son: S_g : Superficie específica o Área BET, N : Número de Avogadro ($6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), V_m : Volumen de la monocapa, V_{mol} : Volumen de un mol de gas en condiciones normales ($22,41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), A_m : Área de la molécula absorbida.

En nuestro caso concreto, en el que el proceso se realiza usando N_2 como gas se sabe que a su temperatura de condensación 77K se ocupa un área de $0,162nm^2$. Una vez superada la zona de adsorción mono-multicapa, el nitrógeno condensa en los poros de la muestra a presión menor de la presión de vapor según sea el tamaño de estos poros. Una vez llevado a cabo este proceso se representan los datos experimentales obtenidos de volumen adsorbido frente a la presión relativa y a partir de este momento se puede determinar la distribución de radios del adsorbente para obtener finalmente el tamaño y el volumen de los poros de nuestro material.

Las medidas para la determinación de superficie específica se obtuvieron haciendo un estudio de la adsorción-desorción de nitrógeno a 77K con un aparato Micromeritis 2100. Las muestras se desgasifican previamente a 140°C durante 10 horas.

3.4. Espectroscopía UV-visible de reflectancia difusa:

La espectroscopía UV-visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el rango de longitudes de onda entre 190nm y 800nm. Como, en este caso, el catalizador es una muestra sólida, se utiliza la medida de reflectancia difusa, especialmente útil para este caso.

La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado (generalmente $BaSO_4$).

El espectro obtenido tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, como sucede en los espectros de absorción en muestras líquidas. Esto sucede por las distorsiones espectrales, pues la longitud de onda efectiva va cambiando constantemente durante la medida. La intensidad depende de la absortividad de la muestra a una longitud de onda concreta. Por lo que en estos casos con distorsiones espectrales se puede aplicar la corrección de Kubelka-Munk para linealizar los datos $f(x)$, donde se puede establecer una relación entre la intensidad y la concentración si la muestra no está diluida⁸.

La importancia del uso de esta técnica, para este caso concreto es que a partir de la obtención de los espectros UV-visible se puede estimar el valor del band-gap de un sólido semiconductor usando la siguiente ecuación:

$$\alpha_b = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (6)$$

Los términos de la ecuación corresponden: α_b : Coeficiente de absorción, $h\nu$: Energía absorbida, B: Constante de absorción, E_g : Energía del *Band Gap*, n: ½ (transición directa) o 2 (transición indirecta).

Cuando el valor α , que es el coeficiente de absorción toma como valor cero, aplicando la ecuación, se puede saber que a ese valor cero del valor α la energía absorbida es igual a la energía del *Band Gap*.

$$\alpha_R = -\ln R \quad (7)$$

Donde R es la reflectancia medida respecto a la unidad.

Representando $(\alpha_b h\nu)^{1/n}$ frente a $h\nu$ se obtiene una recta en el borde de absorción, tangente a la curva representada, si tomamos esta línea base como cero de absorción podemos tomar como valor de la energía del band gap, el punto de corte de dicha recta con la línea base.

Los espectros de reflectancia difusa se realizaron con un aparato Shimadzu UV-2100 idóneo para el análisis de muestras sólidas con uso de una esfera de integración; posee una resolución nominal de 0.05 eV.

3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se trata de una técnica con gran utilidad que nos proporciona información morfológica y estructural de los nanocompuestos.

La técnica consiste en iluminar la muestra con un haz de electrones, focalizado mediante dos lentes, desde un filamento, que se encuentra situado en la parte superior de microscopio. Cuando los electrones pasan a través de una gran diferencia de potencial, estos adquieren una energía cinética. Por lo que inciden con la muestra llevando una longitud de onda concreta, que les corresponde según la ecuación de De Broglie (8):

$$\lambda = h / [2m_0 eV(1 + eV/2m_0 c^2)]^{1/2} \quad (8)$$

Donde: λ = longitud de onda, m_0 =masa residual del electrón, V = diferencia de potencial, h =constante de Planck, e =carga del electrón, c =velocidad de la luz.

Al incidir estos electrones sobre la muestra los electrones sufren dos procesos, por un lado procesos elásticos, donde los electrones incidentes se dispersan sin pérdida de energía, y procesos inelásticos, donde los electrones ceden parte de su energía a los electrones internos del material. Debajo de la muestra una lente recoge los haces que se han dispersado y a partir de ahí se consigue una primera imagen, que está afectada por diversas aberraciones. Estas aberraciones se pueden corregir para depurar la técnica y unas lentes proyectoras aumentan la imagen. Finalmente se obtiene una imagen habiendo aplicado a la imagen un contraste en equilibrio con la resolución. La imagen final se recoge en una pantalla fluorescente que se visualiza por una cámara digital⁹.

Es importante mencionar que esta técnica solo permite visualizar zonas concretas del material y que estas, por lo tanto, deben estar bien elegidas.

Para la microscopía TEM se empleo un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2100F, resolución 0.19nm acoplado a un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDXS) INCA x-sight de Oxford Instruments. Las muestras en polvo se dispersaron en etanol y se depositaron en una rejilla de cobre con un polímero orgánico.

3.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS):

La espectroscopia fotoelectronica de rayos X se utiliza para determinar el estado químico y la composición superficial de los catalizadores sólidos. Este tipo de espectroscopía se basa en el análisis de la distribución de energía de los electrones emitidos desde la superficie de un sólido, la distribución de energías será diferente y característica para cada tipo de átomo que se encuentre en la superficie y de las interacciones electrónicas que existen entre ellos⁹.

En la espectroscopia XPS los fotones procedentes de la fuente de excitación transfieren su energía a electrones de niveles profundos de los átomos sobre los que inciden, emitiéndose, dichos electrones, fuera del átomo desde su nivel original. La radiación empleada para conseguir la fotoexcitación de los electrones de niveles internos, necesita

fotones con energía típica de rayos X, monocromática y que tenga una energía conocida, para que al registrar la distribución de energía de los electrones emitidos se pueda obtener un espectro de emisión fotoelectrónica.

La radiación que incide sobre el sólido puede penetrar de 1 a 10 μm , dentro de este, pero los electrones arrancados a esa profundidad, disipan su energía mediante colisiones inelásticas. La mayoría de los electrones que salen del sólido son aquellos que no han perdido energía cinética en choques con otros electrones o átomos.

Los electrones que salen del sólido poseen recorridos libres entre 0,5 y 4 nm, por lo que la espectroscopia fotoelectrónica tiene un carácter eminentemente superficial, por lo que nos da información química de las 5-10 primeras capas del sólido.

El espectro de XPS es, finalmente, la representación del número de electrones detectados en un intervalo de energías frente a su energía cinética. Las variaciones de energía de enlace de un elemento respecto a su estado no combinado se deben a las diferencias en el potencial químico y en la polaridad de los compuestos, por lo que pueden usarse para identificar el estado químico de los elementos a analizar, pues cada elemento tiene un conjunto de energías de enlace características.

Los espectros correspondientes a esta técnica, se obtuvieron con un equipo Leybold LSH10 bajo una presión residual de ca. 2×10^{-9} Torr y usando como excitación radiación K-alfa del Aluminio (1486 eV) y un analizador semiesférico EA-200 MD condiciones de trabajo (120 W, 25 mA). El pico C 1S situado a 286,4 eV se usó como referencia para fijar las energías de ligadura de los componentes de los catalizadores.

4. Medidas de actividad catalítica:

Para la determinación de la actividad catalítica es imprescindible conocer el sistema de reacción utilizado para seguir la reacción de degradación de tolueno y conocer el sistema analítico utilizado. Todo esto es una parte esencial de la experimentación y de todo el trabajo realizado, pues permite saber si el catalizador sintetizado tiene actividad o no y si se va a poder utilizar para la degradación de tolueno. Este proceso se realiza en un fotorreactor cuyo diseño se muestra en la Fig. 8 y los productos de reacción se detectan con un cromatógrafo de gases equipados con detectores TCD (Thermal

Conductivity Detector) y FID (Flame Ionization Detector), que trabajan simultáneamente.

4.1. Sistema experimental:

Las medidas de actividad para la eliminación de tolueno se realizarán en las siguientes condiciones experimentales:

Tabla 2. Condiciones de reacción de fotoeliminación de tolueno.

Flujo total (ml/min)	N ₂ /tolueno (ml/min)	Tolueno (ppm)	O ₂ (ml/min)	N ₂ (ml/min)	H ₂ O (ml/h)	Humedad relativa (%)
100	7,5	700	20	72,5	0,15	80

Las condiciones de operación intentan simular las condiciones ambientales, es decir, se aporta al gas de mezcla básico que contiene N₂ y O₂ una cantidad de agua constante para controlar la humedad.

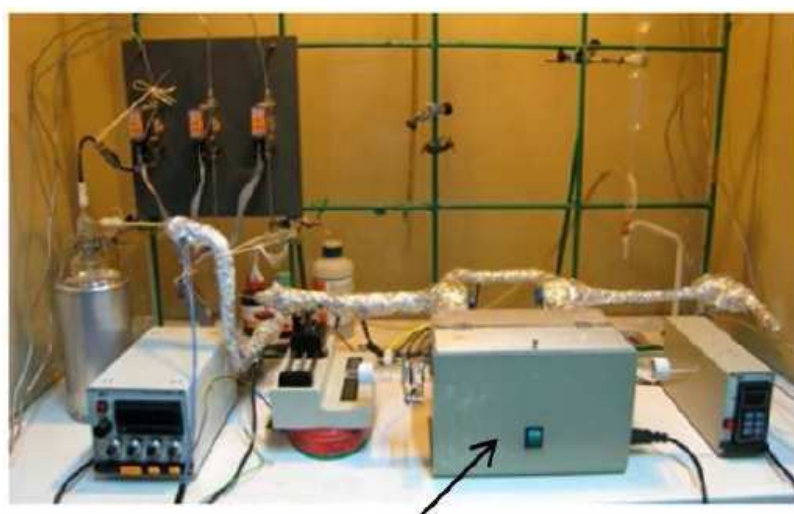


Fig. 4: montaje del reactor para las medidas de actividad

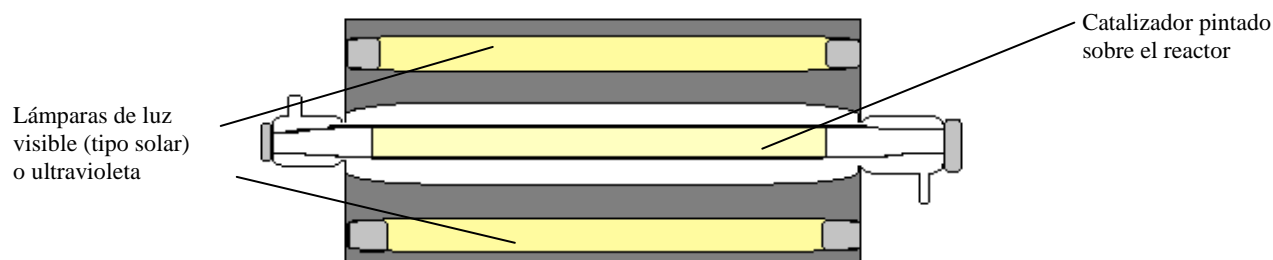


Fig. 5. Esquema del fotorreactor utilizado para las medidas de actividad del catalizador

4.1.1. Metodología de trabajo:

El funcionamiento del reactor puede resumirse en los siguientes pasos:

- 1) Se introducen los gases N_2 y O_2 mediante controladores de flujo másico y se introduce tolueno en un matraz para burbujear un gas portador. El sistema está termoestabilizado. Se introduce agua mili Q en una jeringa y se inyectan 0,15 mL/h.
- 2) Se introduce el reactor pintado con unos 40 mg del catalizador. Para pintar el reactor (que corresponde a la superficie externa de un cilindro de vidrio), se pasan por el mortero de ágata unos miligramos de catalizador y se añade una pequeña cantidad de etanol. Una vez hecho esto se recubre la parte externa del reactor con la dispersión, usando un pincel. Una vez tenemos una dispersión constante mojamos un pincel en la misma y cubrimos el reactor con el catalizador. Posteriormente pesamos el reactor y esperamos hasta que se estabilice el peso en unos 40 mg, lo que significa que el etanol se ha evaporado y que nuestro reactor está cubierto únicamente por el catalizador.
- 3) Primeramente se hace pasar la mezcla de gases que contiene el tolueno, N_2 , el O_2 y el H_2O por “by-pass” para alcanzar estado estacionario en la mezcla.
- 4) Se hace pasar la mezcla, ya estable, por el reactor sin luz y, de nuevo, se deja estabilizar. Pretende obtener una superficie saturada como punto inicial de la reacción.
- 5) Una vez es estable se enciende la luz (tipo solar o ultravioleta) y se procede a la medida de actividad catalítica.

4.2. Sistema analítico:

Como se ha mencionado anteriormente la reacción producida se analiza por cromatografía de gases. Para ello se utiliza un cromatografo de gases que nos va indicando, los gases que resultan de nuestra reacción.



Fig. 6. cromatografo de gases utilizado para realizar la detección de las especies reaccionadas

El cromatografo de gases posee dos detectores que nos van a dar las señales de nuestros los productos de reacción. Los detectores son un detector TCD (Thermal Conductivity Detector), que nos dará información sobre los productos inorgánicos que se generen en la reacción, mientras que del detector FID (Flame Ionization Detector), se obtendrá información sobre los productos orgánicos obtenidos⁷.

5. Discusión de resultados:

Las tablas y las gráficas presentadas en este capítulo del trabajo muestran los datos más importantes de todos los experimentos realizados para las muestras más interesantes. Por lo tanto se presenta un estudio físico-químico de los resultados obtenidos para las muestras sintetizadas.

5.1 Análisis elemental

En la Tabla 3 se hace un resumen de los catalizadores sintetizados. Para el análisis elemental se ha utilizado la técnica de fluorescencia de rayos X de reflexión total, que nos permite confirmar la presencia de los dos cationes deseados en el fotocatalizador sintetizado, además permite conocer la proporción real en peso, de cada uno de los óxidos en cada catalizador.

Tabla 3. Muestras CeTi: resultados obtenidos del análisis TXRF, con los porcentajes en peso reales y los porcentajes teóricos, para las muestras calcinadas a 500°C.

Muestra	Composición molar	Ce/Ti (TXRF)	CeO ₂ % peso (teor.)	CeO ₂ %peso (TXRF)
0.25CeTi	0.25 CeO ₂ :1 TiO ₂	0.3	35	39
0.1CeTi	0.1 CeO ₂ :1 TiO ₂	0.12	18	21
0.05CeTi	0.05 CeO ₂ :1 TiO ₂	0.06	10	11
0.025CeTi	0.025 CeO ₂ :1 TiO ₂	0.03	5	6
0.01CeTi	0.01 CeO ₂ :1 TiO ₂	0.02	2	4
Ti	TiO ₂	0	-	-

En la Tabla 3 se detalla la proporción en peso de cada componente, tanto la teórica (nombre de la muestra) como la real. El primer parámetro está implícito en el nombre de las muestras que explicita la cantidad de moles del óxido de Ce para 1 mol de Ti, el segundo parámetro se determina mediante análisis químico elemental (TXRF).

5.2. Análisis estructural:

5.2.1. Difracción de Rayos X:

Para determinar la estructura de los diferentes catalizadores utilizados se va a utilizar la técnica de difracción de rayos x. Esta técnica, como se ha mencionado anteriormente en el trabajo nos va a permitir determinar, no solo la estructura del material sino también la temperatura de calcinación idónea para conservar la fase activa de la titania en fotocátalisis, que es la fase anatasa.

Los difractogramas mostrados en las Figuras 1 y 2 corresponden a un seguimiento de la temperatura de cristalización realizado por cámara de reacción mientras que las Figuras 3 y 4 corresponden a los difractogramas de las diferentes muestras a la misma temperatura de calcinación.

En las Figuras 1 y 2 se representan los difractogramas a diferentes temperaturas para determinar la temperatura de cristalización óptima. Este estudio se realizó en dos muestras con diferentes proporciones CeTi. Se observa la presencia de óxido de cerio (fase fluorita; Fm3m) desde el inicio en el caso del sistema 0.25CeTi. En ambos casos, a partir de los 450°C los precursores de Ti evolucionan y se produce la cristalización de fase óxido anatasa (Fig.1 y Fig.2). También se puede observar cómo en torno a los 650°C disminuye el tamaño de partícula de la fase anatasa (A) de la titania (los picos se estrechan y dividen) y aparecen pequeñas cantidades de otras fases de titania como son rutilo (R) y brookita (B)¹⁰

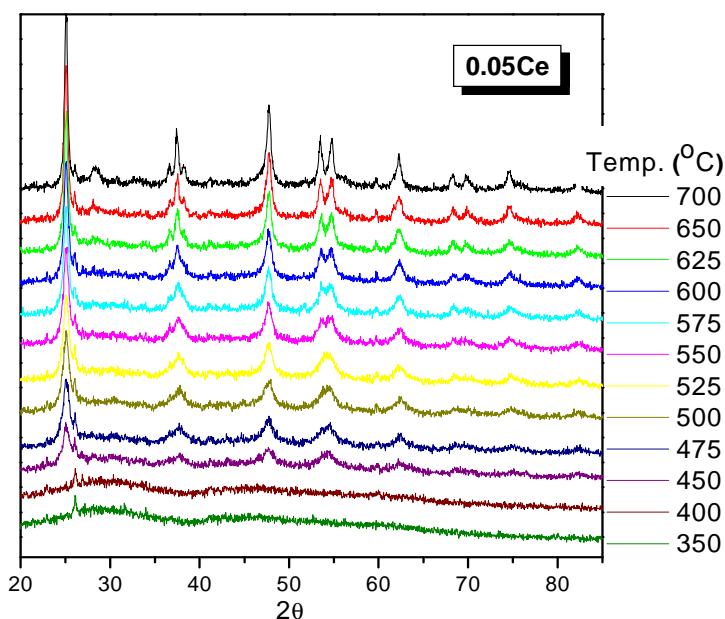


Fig.7. Difractogramas XRD del precursor de la muestra 0.05Ce calcinado en la cámara de reacción

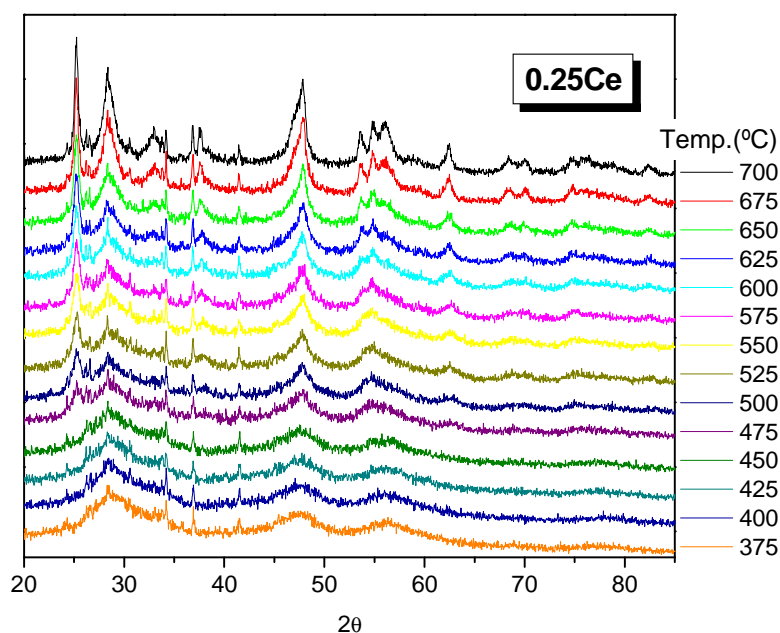


Fig.8. Difractogramas XRD del precursor de la muestra 0.25Ce calcinado en la cámara de reacción. Nótese la presencia de 3 picos entre 33 y 42 grados sin evolución y correspondientes a señales de la cámara de reacción.

Dado que la serie CeTi calcinada a 650°C resultó mucho menos activa, fotocatalíticamente hablando, no se realizó la caracterización completa de la misma, por lo que prácticamente la totalidad de los datos presentados a continuación solo corresponden a la serie calcinada a 500°C, de la que sí se realizó un estudio completo. Las figuras 3 y 4 muestran los difractogramas de la serie completa de catalizadores a 500°C y 650°C.

Los picos más representativos de las fases óxido presente están señalados en los difractogramas. A 500°C (Fig.3) los picos son más anchos (tamaño de partícula más pequeño) que los correspondientes a 650°C (Fig.4). Además a 500°C se detecta únicamente la fase anatasa (A) mientras a 650°C se observa la formación incipiente de fases rutilo (R) y brookita (B) del óxido de titanio (Fig. 4). Aparte de fases de óxido de titanio, en los rayos-X se observa la presencia de la fase fluorita (F) del óxido de cerio únicamente para concentraciones iguales o superiores a la muestra 0.1CeTi calcinada a 500°C (Fig.3) y 0.01CeTi calcinada a 650°C (Fig.4). En ambas series se observa en crecimiento progresivo de los picos del CeO₂ (fase fluorita) al aumentar el ratio Ce/Ti de las muestras.

Las figuras 3 y 4 nos permiten distinguir de forma cualitativa las fases presentes para cada muestra sintetizada. Este estudio cualitativo se puede hacer extensivo a uno cuantitativo, que nos permite llegar a conocer el tamaño de partícula, las microtensiones y los parámetros de red de los materiales sintetizados.

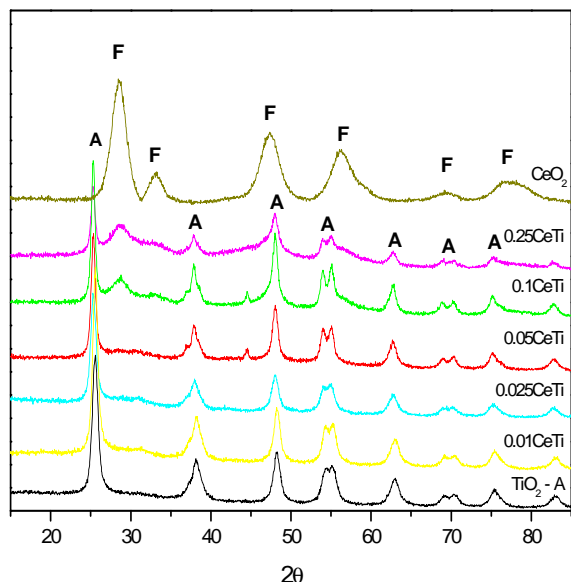


Fig. 9: XRD de la serie Ce-Ti calcinada a 500°C

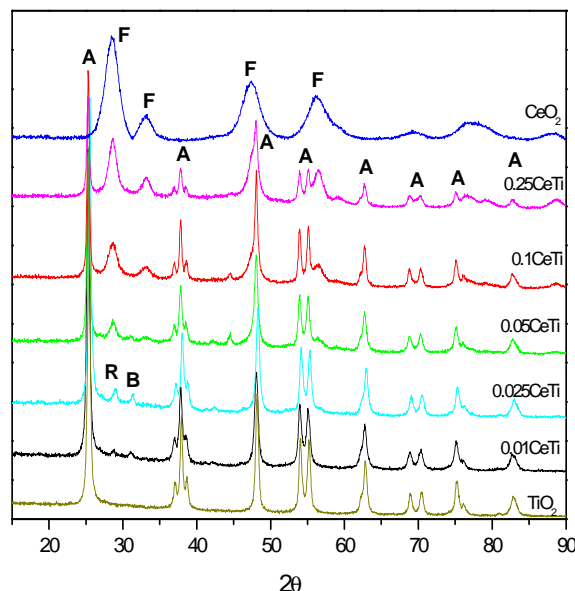


Fig. 10: XRD de la serie Ce-Ti calcinada a 650°C

Para el estudio de los difractogramas mostrados anteriormente se han utilizado los programas *X'Pert HighScore Plus*, versión 2.2.1 y el *PowderCell*, versión 2.4. que se ha utilizado para la determinación de las proporciones de cada fase y hallar el tamaño de partícula.

Tabla 4. Parámetros de las muestras calcinadas a 500°C obtenidos a partir de los difractogramas de rayos X

muestra	Tamaño de partícula (nm)		microtensiones $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} (x 10^{-4})$		Parámetros de red TiO ₂ anatasa (Å)		Parámetros de red CeO ₂ Fluorita (Å)
	TiO ₂	CeO ₂	TiO ₂	CeO ₂	a	b	a
0.25CeTi	15.2	8.5	23.79	57.98	3.790	9.496	5,41
0.1CeTi	15.0	9.4	23.60	67.74	3,789	9,495	5,41
0.05CeTi	15.0	-	23.69	-	3.788	9.491	-
0.025CeTi	13.2	-	18.77	-	3.792	9.490	-
0.01CeTi	13.0	-	18.11	-	3,790	9,488	-
Ti	12.1	-	14.97	-	3,787	9.488	-

Los datos de la tabla 4 han sido obtenidos a partir de la comparación de los difractogramas obtenidos con los difractogramas teóricos de la base de datos Fluorita (Cúbica) CeO₂ (JCPDS 87-0792, correspondiente al grupo espacial Fm3m) y Anatasa (tetraédrica) TiO₂ (JCPDS 84-1286, correspondiente al grupo espacial I41/). Se observa que en todas las muestras casos el CeO₂ y el TiO₂ mantienen la misma fase cristalina a esa temperatura de calcinación. Los rayos X nos

permiten conocer también el tamaño de las nanopartículas, observándose como es mayor el tamaño de partícula de la titania, esto se confirmará más adelante en las pruebas TEM.

5.3. Propiedades electrónicas:

5.3.1 Espectroscopía UV-visible de reflectancia difusa:

Por otro lado, para la determinación del band gap se utilizó la espectroscopia UV-visible. El valor de band gap se calcula mediante el método de Tauc¹¹, hallando el punto de corte de las tangentes a las curvas, representadas en la figura 6, con el eje x y de este modo obtenemos un valor aproximado del observable. En la tabla 3 se muestran los datos de las energías de Band gap.

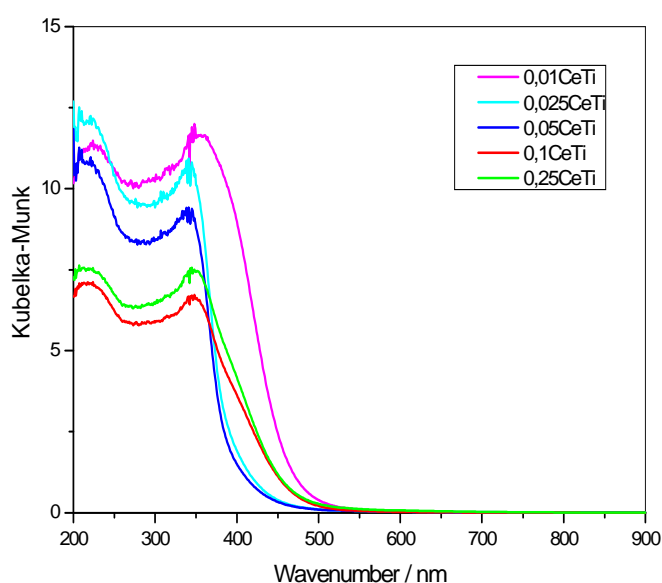


Fig. 11. Espectros UV-vis de serie CeTi-500

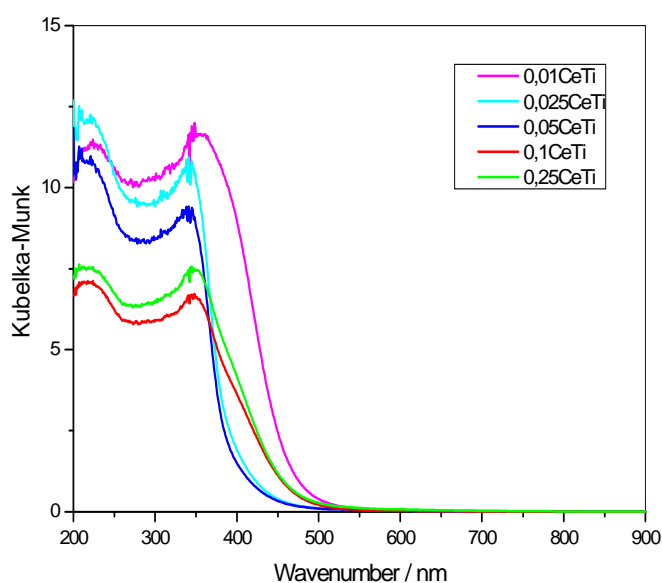


Fig. 12. Espectros UV-vis para la determinación del Band Gap

Se observa como el valor del Band Gap de la titania es mayor que el Band Gap de las muestras sintetizadas⁹, lo que nos indica que la adición de CeO₂ rebaja el valor del Band Gap hacia valores de energía menores, es decir, valores más desplazados hacia el visible. De este modo parece ser que las fases del material están en un contacto perfecto, por lo que, aunque los valores de Band Gap de los óxidos, a priori, entrarían en el rango del ultravioleta, el valor final de Band Gap efectivo es menor que el valor inicial para los óxidos estudiados.

Podría pensarse también que el contacto entre las fases provoca una deslocalización de la carga produciendo una recombinación electrónica que favorece el paso de los electrones de la banda de valencia de uno de los óxidos a la banda de conducción del otro, produciéndose dicha bajada de la energía necesaria para que esa transición pueda darse. Esta disminución del Band Gap hace que las transiciones prohibidas de la capa de valencia a la capa de conducción sean menores, por lo que se puede pensar que estos catalizadores serán más activos que la titania para radiación de tipo solar¹².

Tabla 5: Valores de Bandgap para las muestras de la serie CeTi-500

muestra	Bandgap (eV)	
	fresca	Usada
0.25CeTi	2.27	2.12
0.1CeTi	2.20	2.31
0.05CeTi	2.09	2.01
0.025CeTi	2.86	2.72
0.01CeTi	2.93	2.86
Ti	3.2	3.2

5.4. Análisis textural y morfológico:

5.4.1. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno

El área BET nos muestra el área superficial de las muestras. Estos datos están íntimamente relacionados con el tamaño y el volumen de los poros de la muestra y por lo tanto, esta información está relacionada con la actividad catalítica.

En este caso la figura 13 muestra las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77K para cada uno de los catalizadores. En todos los casos se puede observar como siguen un patrón de adsorción/desorción tipo IV con histerésis, que es característico de los sólidos mesoporosos.

Por su parte la figura 14 presenta los resultados de la distribución de los tamaños de poro para las diferentes muestras. Se observa como el máximo de distribución del tamaño de poro es parecido para todas las muestras y el rango en el que se encuentra corresponde a mesoporos de entre 5 y 15 nm.

La tabla 8 muestra los resultados de los valores de área BET, que son muy útiles, pues nos indican la superficie de compuesto disponible para actuar como catalizador. En esa tabla observamos como la muestra 0,025CeTi presenta un área BET mayor que la titania¹³.

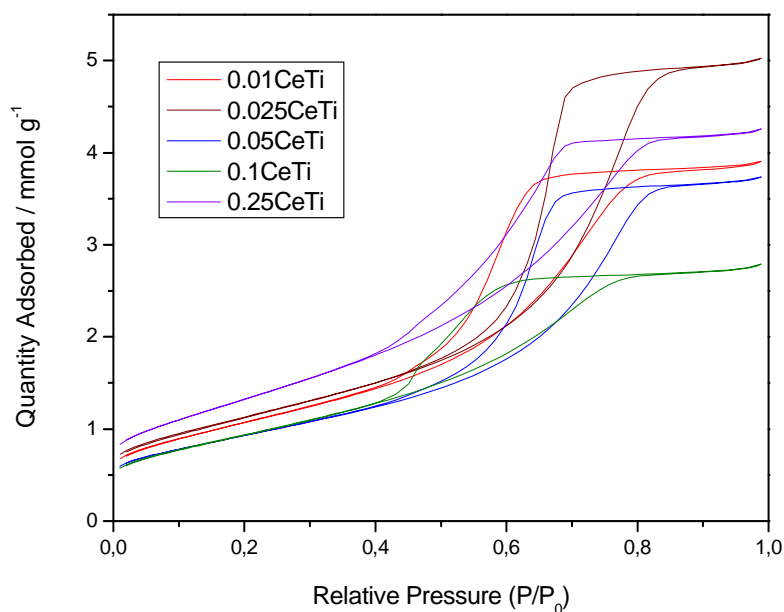


Fig. 13. Isotermas de absorción/desorción de N_2 de la muestras

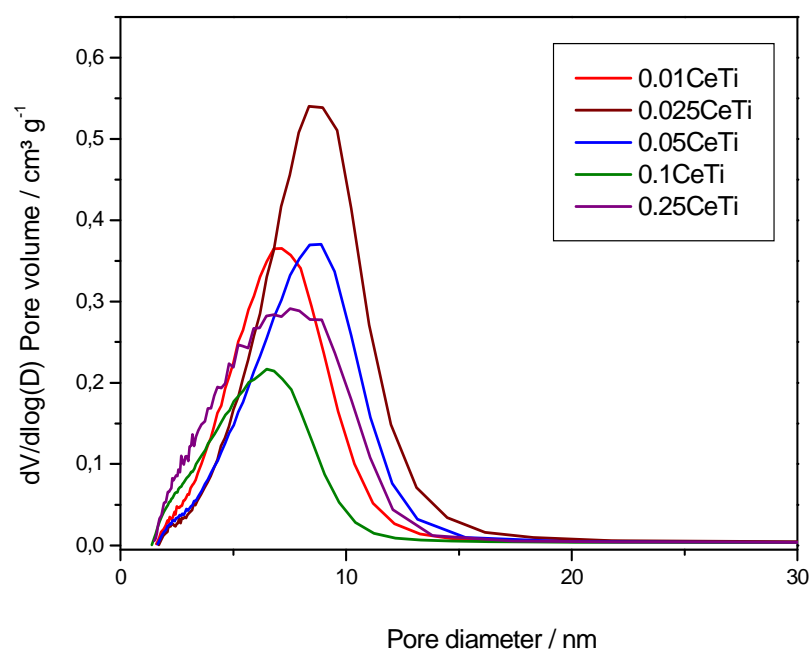


Fig. 14. Distribución de los tamaños de poro de las muestras.

Tabla 6: resultados de área BET para las muestras calcinadas a 500°C y 650°C

Muestra	Área BET (m²/g)	
	calc. 500°C	calc. 650°C
0.25CeTi	108.8	30.40
0.1CeTi	77.2	21.78
0.05CeTi	75.4	25.10
0.025CeTi	128.0	26.60
0.01CeTi	83.4	24.68
Ti	113.5	22.45

5.4.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) /análisis EDX

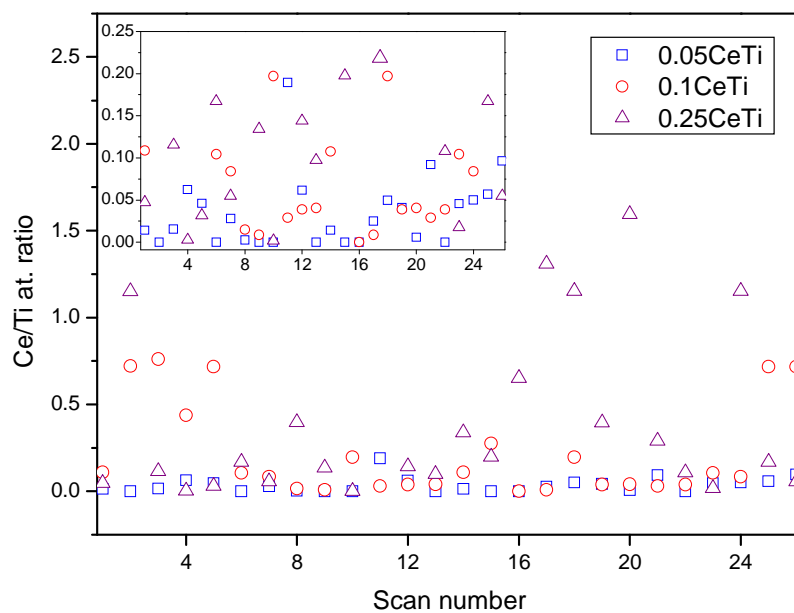


Fig. 15. análisis EDX de la relación atómico Ce/Ti en varias posiciones de la muestra

En la figura 15 se representa un análisis EDX sobre la homogeneidad de CeO_2 depositado sobre la Titania. Para este caso concreto se confirma un aumento de la señal de Ce con la concentración del mismo. Se observa además una heterogeneidad importante en los valores Ce/Ti presentados indicando la presencia de zonas de alto y bajo contenido en Ce para todas las muestras. No hay diferencias cualitativas entre muestras en relación con la dispersión de cerio sobre la titania

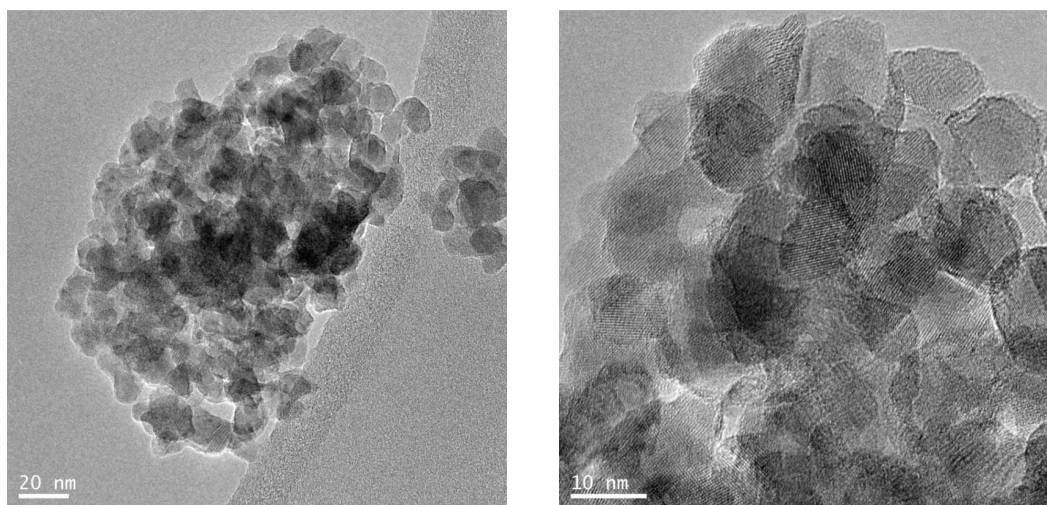


Fig.16. imágenes TEM de la muestra 0.05CeTi

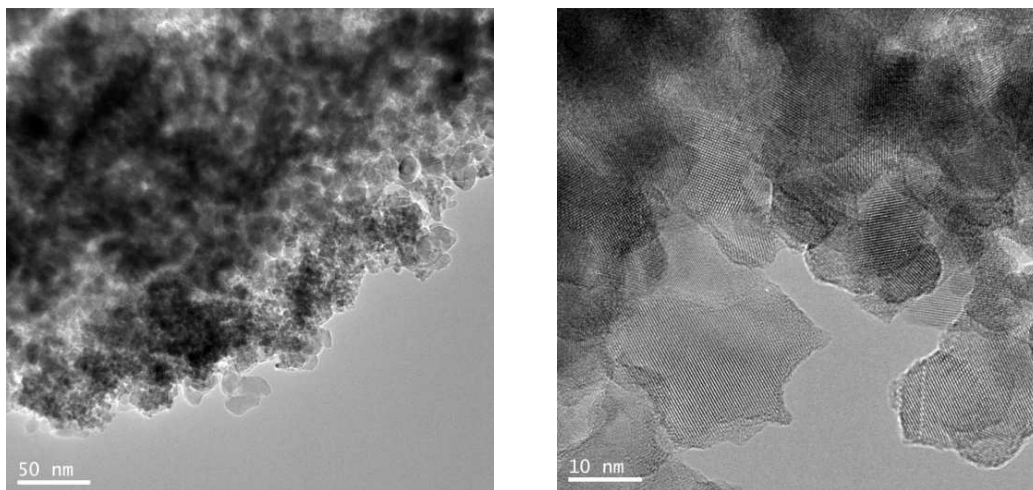


Fig. 17. Imágenes TEM de la muestra 0.25CeTi

Al observar las imágenes fig. 16 y fig. 17 se puede observar como en ambos casos existen zonas de titania más angulosas y zonas más oscuras con una morfología más redondeada, que, en principio, corresponden a acumulaciones de ceria en la muestra. Se piensa que estas acumulaciones corresponden al CeO_2 , porque como se nos confirma anteriormente por rayos X, el tamaño de partícula para el CeO_2 es menor que el de la titania y se observa como las partículas más oscuras, son más pequeñas. Este hecho se observa principalmente en la Fig. 17 donde se distinguen las zonas más angulosas y más redondeadas mencionadas anteriormente. Esta conclusión ya ha sido confirmada con análisis EDX en zonas específicas.

Las acumulaciones, como es lógico, son más abundantes en la muestra con mayor contenido en cerio. Pero se observa también como las interacciones ceria-titania existen independientemente de la cantidad de CeO_2 en la muestra, pues incluso en muestras con poca concentración de CeO_2 , se observa que la interacción existe.

5.5. Análisis de la superficie:

5.5.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X:

Las pruebas XPS permiten conocer la cantidad presente de Ce^{3+} y Ce^{4+} en la superficie de la muestra¹⁵. Este tipo de medida en el caso del CeO_2 aporta gran información pues el reordenamiento de los electrones de valencia del cerio (tanto (III) como (IV)) produce un ensanchamiento en el nivel de Fermi, localizando la hibridación 2p-4f, por lo que se detectan con facilidad los dos estados de oxidación del cerio.

Se piensa que el hecho de la existencia de Ce^{3+} y Ce^{4+} en la muestra puede llegar a generar vacantes aniónicas de oxígeno en la superficie que podrían determinar la separación de cargas, por lo que se generarían huecos electrónicos en la estructura, dando lugar, finalmente, a la actividad del fotocatalizador.

La figura 18 muestra como en algunas de las muestras existe claramente la presencia de Ce^{3+} en la superficie del catalizador. Concretamente esta existencia se da en mayor medida en las muestras 0,05CeTi y 0,025CeTi, que como veremos más adelante son las muestras más activas.

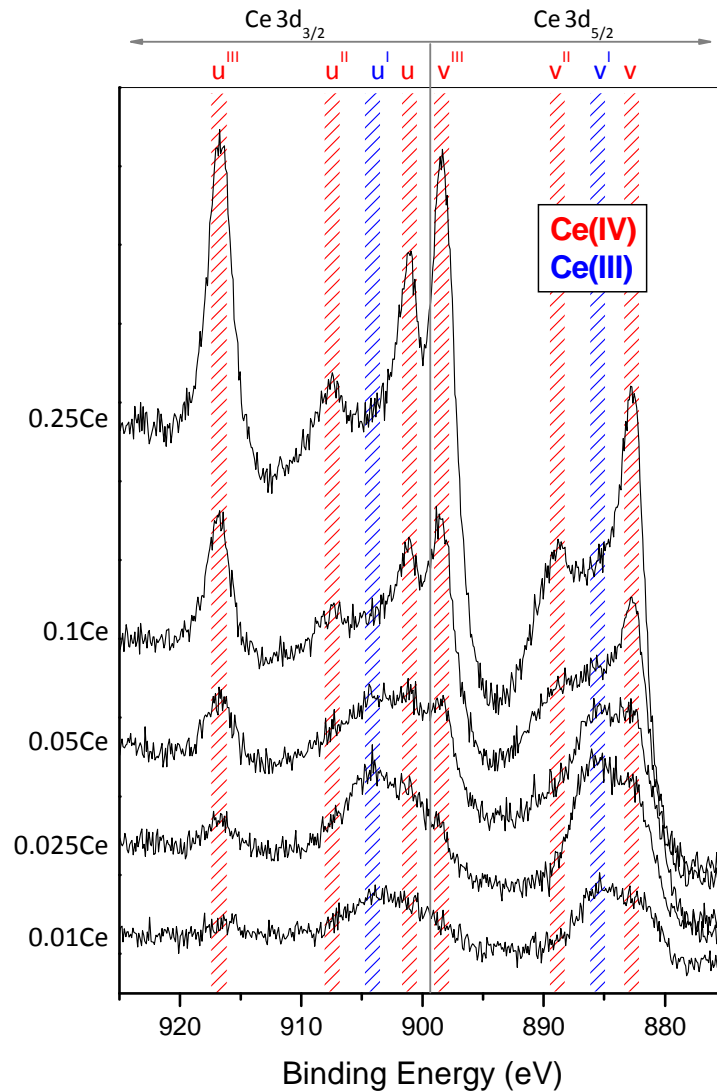


Fig. 18. Ce3d XPS spectra for CeTi serie.

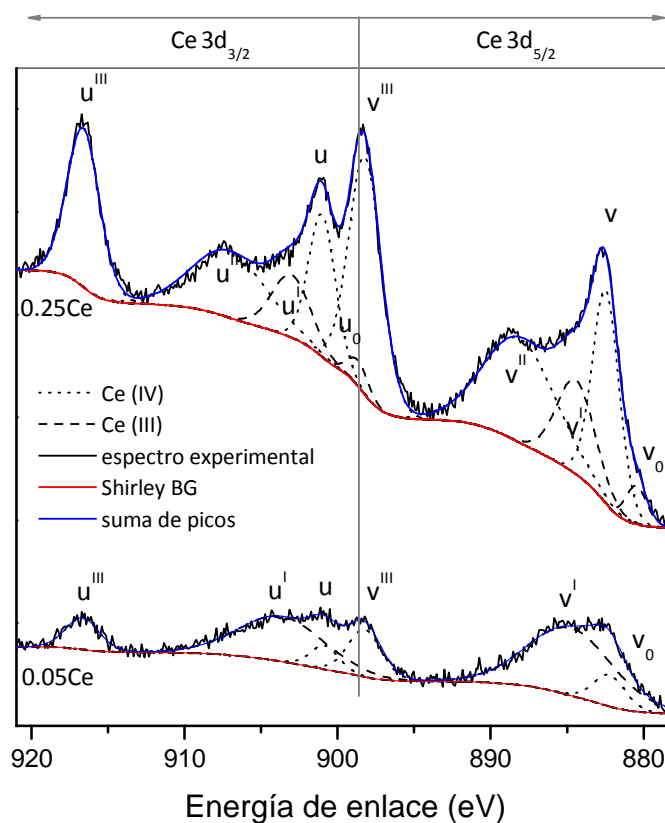


Fig. 19. Ejemplos de la deconvolución del Ce3d para las muestras 0.25 y 0.05

En la figura 19 se muestran los espectros XPS, deconvolucionados, de dos de los catalizadores sintetizados, para determinar el porcentaje de Ce^{3+} y Ce^{4+} de en cada una de ellos. Para este sistema $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ se observa que las señales iniciales son muy anchas, correspondiendo a varias señales solapadas. La gran cantidad de señales existentes en el espectro de este sistema se deben a la estructura electrónica del catión y al acoplamiento espín orbita del cerio. Para llevar a cabo el experimento, es necesario excitar electrones de la capa d que se mueven a la capa f de valencia, produciéndose una serie de transiciones electrónicas posibles. Las transiciones permitidas dan lugar a una señal en el espectro, pero además estas señales pueden tener una multiplicidad mayor por causas como el desdoblamiento del campo cristalino, lo que da lugar a señales muy complejas, en algunos casos, como en el presente¹⁶.

La tabla 7 muestra un resumen de toda la información obtenida por esta técnica y se observa cómo podemos obtener del espectro inicial del cerio 10 bandas diferentes que corresponden a distintas transiciones electrónicas permitidas entre los niveles de energía que posee el cerio. La asignación de estas bandas corresponde con las diferentes estructuras que plantean el Cerio tanto en su estado de oxidación 3 como en su estado de oxidación 4.

Tabla 7. Datos de XPS para la serie CeTi.

muestra	Energía de enlace (eV)										Ti 2p _{3/2}
	Ce3d _{5/2}					Ce3d _{3/2}					
	v ₀	v	v'	v''	v'''	u ₀	u	u'	u''	u'''	
	Ce(III)	Ce(IV)	Ce(III)	Ce(IV)	Ce(IV)	Ce(III)	Ce(IV)	Ce(III)	Ce(IV)	Ce(IV)	
0.25Ce	880.45	882.45	884.47	888.24	898.23	898.73	901.04	903.07	907.31	916.63	458.53
0.1Ce	880.16	882.50	885.45	888.90	898.20	898.65	900.95	903.85	907.35	916.65	458.75
0.05Ce	-	882.28	884.83	-	898.28	-	900.90	903.73	-	916.73	458.43
0.025Ce	-	882.56	885.21	-	898.51	-	901.01	903.91	-	916.71	458.43
0.01Ce	-	882.13	885.28	-	898.43	-	901.18	903.88	-	916.73	458.33

Tabla 8. Porcentajes de Cerio para la serie CeTi

%		Ce/Ti _{XPS}
Ce(III)	Ce(IV)	
18.8	81.2	0.431
19.5	80.5	0.188
68.9	31.1	0.123
78.7	21.3	0.099
82.3	17.7	0.044

Las tablas 7 y 8 aportan gran información estructural, pues recogen los valores de las energías de enlace calculadas para este caso. Además recogen la relación Ce/Ti que tiene cada muestra, observándose como el sistema de la titania se mantiene constante en Ti⁴⁺ mientras que el porcentaje de Ce (III) y Ce (IV) va cambiando en cada una de las muestras sintetizadas. Se observa que las muestras con mayor contenido en Ce (III) son las que mayor actividad presentan, como se comprueba más adelante, y parece que esta cantidad de Ce (III) será determinante para la actividad de las muestras.

5.6. Determinación de la actividad fotocatalítica:

En las figuras siguientes se muestran algunos de los resultados más interesantes de actividad fotocatalítica de los nanocatalizadores sintetizados (en estado estacionario). Las medidas se realizaron tomando como referencia la titania, pues se trata de mejorar su actividad como fotocatalizador, para la conversión de tolueno. En estos casos se han realizado las medidas tanto para luz ultravioleta, como para luz solar (visible), por lo que de este modo podemos establecer una comparación entre la fotoactividad de los catalizadores, bajo ambas excitaciones.

En general, puede observarse como los catalizadores con gran proporción de CeO₂ presentan peor actividad que la titania de referencia, en cambio algunos de los catalizadores que tienen poca cantidad de CeO₂ muestran mayor actividad fotocatalítica¹⁷ que el TiO₂.

Las figuras 20 y 21 muestran los gráficos para los diferentes parámetros calculados y para cada uno de los catalizadores sintetizados. Los parámetros presentados en las figuras son la conversión, la velocidad de reacción, el rendimiento y la selectividad, tanto en luz visible como en luz ultravioleta.

La conversión de tolueno, con luz visible, que se obtiene de los catalizadores es más alta para las muestras 0.025 y 0.05, mejorando la conversión de la titania. Esto es un dato muy interesante pues se obtiene un porcentaje de conversión mayor que con la titania, lo que significa que una mayor cantidad de los reactivos pasan a productos.

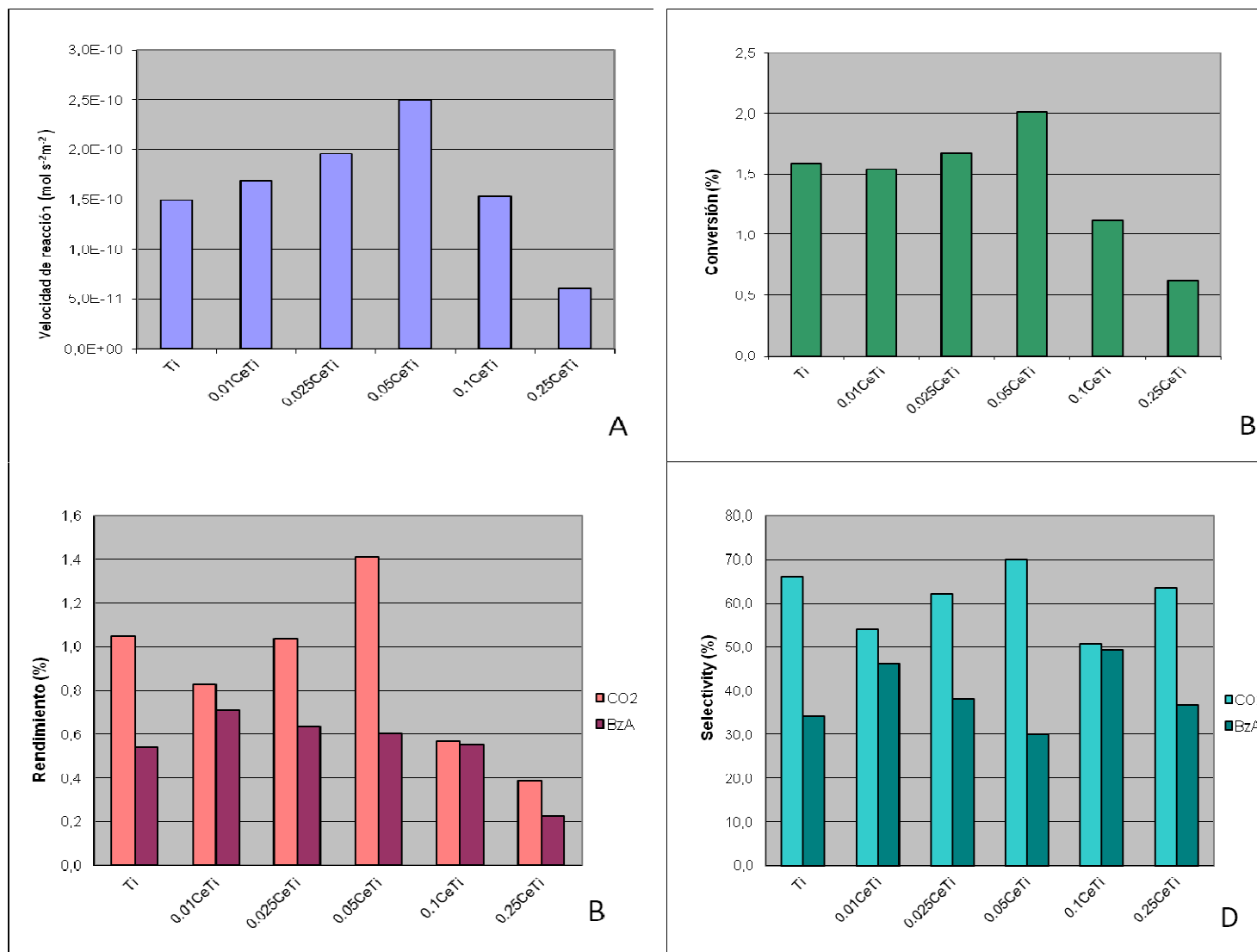


Fig. 20. Resultados de velocidad de reacción (A), conversión (B), rendimiento (C) y selectividad (D) de los catalizadores sintetizados, con luz solar.

La velocidad de reacción por su parte es mayor para la muestra 0,05CeTi en luz solar y mayor para la 0.025CeTi en luz ultravioleta. Al igual que los valores de rendimiento que son mayores para las muestras 0.025 y 0.05, por la estructura superficial que presentan tienen mayor tendencia a catalizar la reacción cuando se activan con luz de tipo solar.

Otro aspecto muy importante a tratar, es la selectividad, pues es necesario conocer hacia qué productos son más selectivos los fotocatalizadores sintetizados. En este caso y bajo luz solar observamos como el catalizador 0.05Ce y el catalizador 0.025Ce tienen una selectividad mucho mayor hacia CO₂, que es el producto deseado, pues es el producto de oxidación total. Sin embargo, bajo luz ultravioleta el catalizador 0.025Ce es el más activo y selectivo, con bastante diferencia de los demás y mejora notablemente la conversión, y la selectividad de la titania de referencia

. Por último se puede confirmar que las muestras con mejores resultados de conversión, selectividad y velocidad de reacción dan mejores datos de rendimiento, lo cual confirma que estas muestras son mejores que las demás y que la titania de referencia

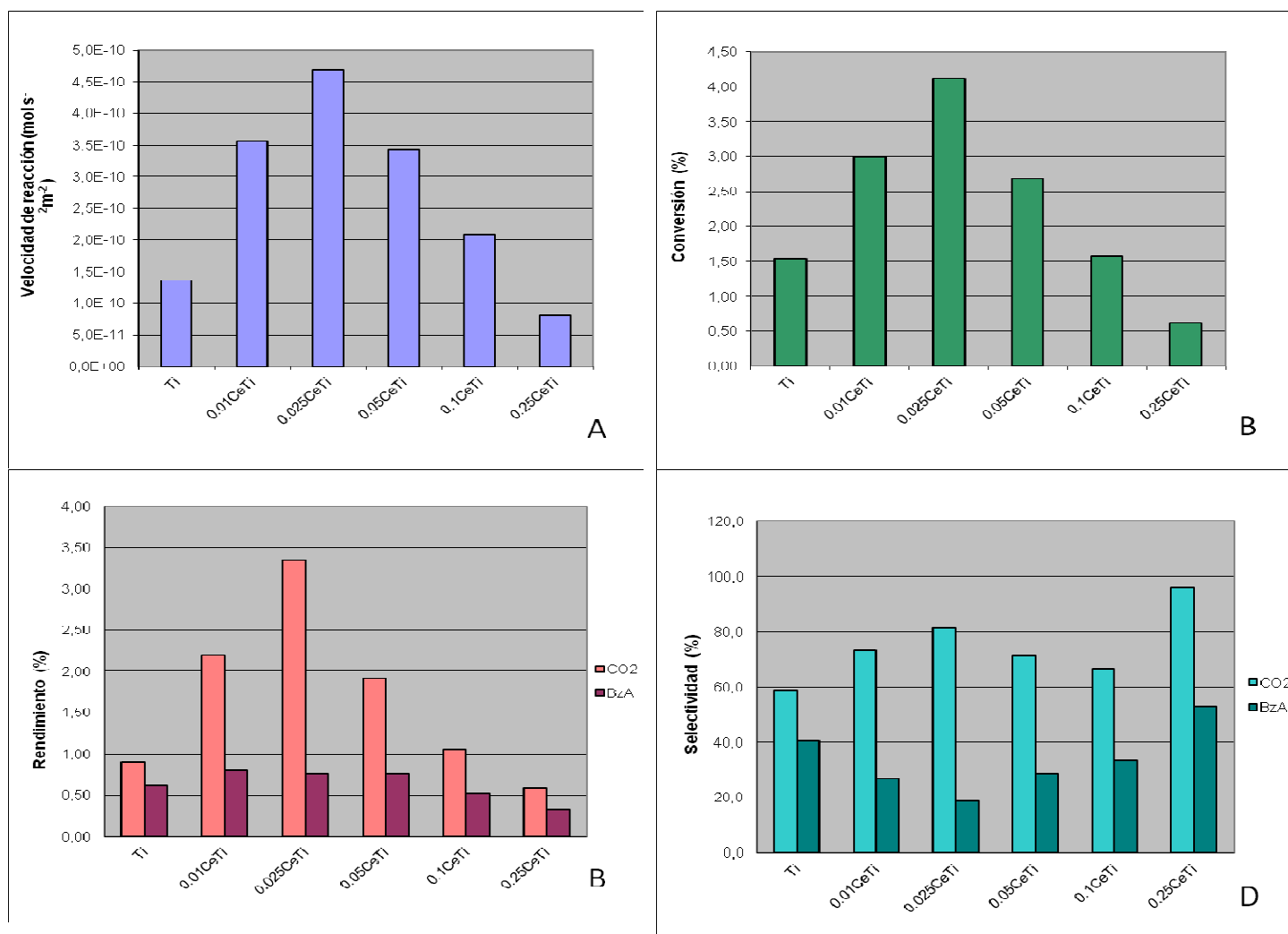


Fig. 21. Resultados de velocidad de reacción (A), conversión (B), rendimiento (C) y selectividad (D) de los catalizadores sintetizados, con luz ultravioleta

Se puede confirmar, por lo tanto, la mejor actividad de algunos de los catalizadores sintetizados para la eliminación de tolueno, frente a la titania pura. Concretamente destacan el catalizador 0.05CeTi en luz solar y el catalizador 0.025CeTi que presenta buenos resultados tanto en luz visible como en luz ultravioleta. Además destacan los buenos rendimientos y la selectividad que tienen estos catalizadores hacia la oxidación total tanto en luz solar como luz ultravioleta. En los dos casos mencionados se obtienen mejores resultados que el sistema de titanio de referencia. Es importante mencionar que, respecto a la referencia mencionada, además se observa una mayor selectividad hacia CO₂, lo cual es destacable por ser el producto de oxidación total, de menor impacto para el medioambiente.

6. Conclusiones:

- 1) Se confirma la posibilidad de sintetizar catalizadores basados en nanopartículas de TiO_2 y CeO_2 que posean actividad fotocatalítica, por el método de microemulsión inversa.
- 2) Se observa una estructura de la fase anatasa para el TiO_2 y la fase fluorita para el CeO_2 en todas las muestras sintetizadas, que dan mayor actividad. En este caso otras fases posibles en el TiO_2 como el rutilo o la brookita dan lugar a una fotoactividad menor que la de la fase anatasa.
- 3) Los datos de ultravioleta- visible, nos confirman que el band gap de la muestra sintetizada se desplaza hacia valores, menos energéticos, del visible al añadir cierta cantidad de cerio lo cual, nos hace intuir que los catalizadores sintetizados tendrán mejor comportamiento en luz visible que la titania de referencia
- 4) Los espectros XPS nos aportan información muy valiosa, pues la caracterización de la superficie nos confirma la presencia simultánea de Ce^{3+} y Ce^{4+} . la existencia de las dos especies en la superficie de las muestras, hace intuir que se generan vacantes aniónicas. Estas vacantes podrían generar huecos electrónicos, que podrían determinar la separación de cargas, permitiendo la mayor degradación del tolueno respecto a otros catalizadores.
- 5) Se confirma la mejora de la actividad fotocatalítica de la titania al introducir CeO_2 en su estructura, pues las muestras 0.025 y 0.05 presentan interesantes resultados de conversión y velocidad de reacción.
- 6) Se observa además una interesante selectividad para los catalizadores 0,05 y 0.025, hacia CO_2 que al tratarse del producto de oxidación total, nos indica que este catalizador es capaz de transformar el tolueno selectivamente a CO_2 (producto de oxidación total) y no a otros productos secundarios potencialmente dañinos para el medioambiente.

7. Bibliografía:

- [1] A. Mills, S. Le Hunte **J. Photochem. Photobiol. A**, 180 (1997) 1.
- [2] H. Liu, M. Wang, Y. Wang, Y. Liang, W. Cao, Y. Su, **J. Photochem. Photobiol. A**, 223 (2011) 157.
- [3] M. D. Hernández-Alonso, A. B. Hungría, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J. M. Coronado, J. C. Conesa, J. Soria, **Appl. Catal. B**, 50 (2004) 167.
- [4] L. d'Souza, R. Richards [in] “**Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials**”, J.A. Rodríguez, M. Fernández-García (eds.) Wiley-VCH, 2007.
- [5] M.A. López-Quintela, J. Rivas, M.C. Blanco, C. Tojo, **Nanoscale Materials** (2004) 135.
- [6] G. Magesh, B. Viswanathan, R. P. Viswanath, T.K. Varadarajan, **Indian J. Chem.** 48A (2009) 480.
- [7] F. Fresno. *Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de TiO₂ nanocristalino dopado con Sn*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2006).
- [8] M.C. Adán, *Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2008).
- [9] M. Faraldos, C. Goberna. *Técnicas de caracterización de materiales*. Cap. 2, 5, 11, 12, 13 2ª edición. Biblioteca de ciencias. (2012).
- [10] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J. C. Hanson, J.A. Rodríguez, **Chem. Rev.** 104 (2004) 4063.
- [11] D.A. Schmidt, T. Ohta, C.-Y. Lu, A. A. Bostwick, Q. Yu, E. Rotenberg, F. S. Ohuchi, M.A. Olmstead, **Appl. Phys. Lett.** 88 (2006) 181903.
- [12] Y. Nishikawa, N. Fukushima, N. Yasuda, K. Nakayama, S. Ikegawa, **Jpn. J. Appl. Phys.** 41 (2002) 2480.
- [13] L. Clausen, I. Fabricius, **J. Coll & Interf. Sci.** 227 (2000) 7.
- [14] M. D. Hernández-Alonso, A. B. Hungría, A. Martínez-Arias, J. M. Coronado, J. C. Conesa, J. Soria, M. Fernández-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, (2004), 3524-3529
- [15] M. Romeo, K. Bak, J. El Fallah, F. LeNormand, L. Hilaire, **Surf. Interface Anal.** 20 (1993) 508.
- [16] E. Paparazzo, **Mater. Res. Bull.** 46 (2011) 323.
- [17] M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, M.N. Gómez-Cerezo, D. Tudela, M. Fernández-García, **Appl. Catal. B**, 140-141 (2013) 626.